

Ob diese Säure ein gepaartes Kohlhydrat ist, konnte aus Mangel an Substanz nicht untersucht werden. Die Säure ist dem Äsculin homolog: $C_{42}H_{24}O_{26} + 4CH = C_{46}H_{28}O_{26}$.

Über *Thuja occidentalis*.

Von A. K a w a l i e r.

Ich habe vor einem Jahre eine Untersuchung von *Pinus sylvestris* veröffentlicht und lasse hier die Beschreibung der Versuche folgen, welche ich auf Veranlassung des Professors R o c h l e d e r in seinem Laboratorium mit *Thuja occidentalis* angestellt habe. Die Resultate derselben zeigen die grösste Übereinstimmung in der Zusammensetzung der *Abietinae* und *Cupressinae*.

Die grünen Theile der Thuja wurden mit 40° Weingeist ausgekocht, das weingeistige, stark grün gefärbte Decoct trübt sich beim Erkalten. Es scheiden sich voluminöse, gelbe Flocken einer wachsartigen Materie aus, die auf einem Filter gesammelt wurden. Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Wasserbade der Destillation unterworfen. Nachdem der grösste Theil des Weingeistes abdestillirt ist, wird dem Rückstande Wasser zugesetzt und die Destillation fortgeführt, bis aller Weingeist übergegangen ist.

Die überdestillirte, alkoholhaltige Flüssigkeit ist gelblich gefärbt und riecht eigenthümlich. Farbe und Geruch rühren von dem ätherischen Öle der Thuja her. Der Rückstand im Destillirgefässe besteht aus einer trüben, wässerigen Flüssigkeit und einer darin untersinkenden, grünen, klebrigen Harzmasse.

Die wässrige Flüssigkeit wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt; sie gibt mit Bleizuckerlösung einen gelben Niederschlag, in dem eine gelbe, krystallisirbare Gerbsäure enthalten ist. Die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit gibt, mit Bleiessig kochend heiss gefällt, einen schmutzig-gelben Niederschlag, der, nebst Spuren einer Säure, die Citronsäure zu sein scheint, eine amorphe Gerbsäure enthält.

Die von diesem zweiten Bleisalze abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff von ihrem Bleigehalte befreit und die klare Lösung vom Schwefelblei abfiltrirt. Sie enthält Zucker und einen Bitterstoff.

Werden die mit Weingeist ausgekochten grünen Theile der Thuja mit Wasser ausgekocht, dem eine Spur Alkali zugesetzt wurde, so erhält man ein Decoct, das auf Zusatz einer Säure eine Gallerte fallen lässt.

Von den hier erwähnten Stoffen sind mehrere identisch mit denen, welche in *Pinus sylvestris* von mir nachgewiesen wurden, und ich will diese den übrigen Bestandtheilen vorausgehen lassen.

Pinipierin.

In den grünen Theilen von Thuja ist, so wie in denen von *Pinus sylvestris*, ein Bitterstoff enthalten, den ich mit dem Namen Pinipierin bezeichnet habe.

Die Bereitung desselben ist hier ganz dieselbe, wie ich sie in der Untersuchung über *Pinus sylvestris* beschrieben habe. Es ist zweckmässig das Pinipierin, bevor es in einem Kohlensäurestrom getrocknet wird, mit etwas reinem Äther zu schütteln, der zwar Spuren Pinipierin löst, dagegen die ganze, hartnäckig anhängende Essigsäure wegnimmt. Die Eigenschaften des Pinipierin aus Thuja hier anzugeben, halte ich für überflüssig; sie sind dieselben wie die des Pinipierin aus *Pinus sylvestris*. Es wird durch Säuren ebenso in Zucker und Ericinol zerlegt. Zur grösseren Sicherheit wurde die Zusammensetzung eines aus Thuja dargestellten Pinipierin durch die Analyse ausgemittelt.

0.3352 Substanz gaben 0.6816 Kohlensäure und 0.2301 Wasser.

Dies entspricht der Formel:

	Berechnet.	Gefunden.
44 Äquiv. Kohlenstoff = 264	— 55.46	— 55.45
36 „ Wasserstoff = 36	— 7.56	— 7.62
22 „ Sauerstoff = 176	— 36.98	— 36.93
	<hr/> 476	<hr/> 100.00
	— 100.00	— 100.00

Zucker.

Der Zucker bleibt bei der Bereitung des Pinipierin, als unlöslich in einem Gemische von wasserfreiem Alkohol und Äther zurück. Er wird auf dieselbe Weise gereinigt, wie sich in der Untersuchung über *Pinus sylvestris* angegeben findet.

Gallerte.

Die Gallerte wurde auf dieselbe Weise dargestellt, wie die Gallerte aus den Nadeln von *Pinus sylvestris*.

I. 0·4491 Gallerte, bei 100° C. getrocknet gaben 0·678 Kohlen-
säure und 0·2102 Wasser. Es hinterliessen 0·222 derselben
0·011 unverbrennlichen Rückstand, d. i. 0·5% Asche.

II. 0·4826 Gallerte von einer andern Bereitung gaben 0·7254 Koh-
lensäure und 0·2285 Wasser.

0·2811 Gallerte hinterliessen 0·0153 unverbrennlichen Rück-
stand = 5·44%.

Dies entspricht folgender procentischen Zusammensetzung nach
Abzug der Asche.

		Berechnet.		Gefunden.	
16 Äquiv. Kohlenstoff =	96 —	43·64 —	43·33 —	43·28	
12 „ Wasserstoff =	12 —	5·45 —	5·45 —	5·52	
14 „ Sauerstoff =	112 —	50·91 —	51·22 —	51·20	
	220 —	100·00 —	100·00 —	100·00	

Diese Gallerte besitzt also die Zusammensetzung der Gallerte
aus der Rinde von *Pinus sylvestris*, während die Zusammensetzung
der Gallerte aus der Rinde der Nadeln von *Pinus sylvestris* durch
die Formel $C_{16} H_{10} O_{10}$ ausgedrückt wird.

Wachs.

In der Borke von *Pinus sylvestris* ist ein Wachs enthalten, das
die Zusammensetzung der Palmitinsäure oder Äthalsäure besitzt, in
seinen Eigenschaften aber weit von diesen Säuren abweicht. Das
Wachs der Thuya-Blätter hat dieselbe Zusammensetzung.

Die gelben Flocken, welche sich beim Erkalten des weingeisti-
gen Thuja-Decoctes ausscheiden, wurden abfiltrirt und durch wieder-
holtes Lösen in siedendem Weingeist unter Beimengung von Thier-
kohle gereinigt. Das rein weisse Wachs gab bei der Analyse folgende
Zahlen:

0·2419 Substanz lieferten bei 100° C. getrocknet 0·6649
Kohlensäure und 0·268 Wasser.

Dies entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

		Berechnet.		Gefunden.	
32 Äquiv. Kohlenstoff =	192 —	75·00 —	74·96		
32 „ Wasserstoff =	32 —	12·50 —	12·30		
4 „ Sauerstoff =	32 —	12·50 —	12·74		
	256 —	100·00 —	100·00		

Da dieses Wachs geschmolzen noch gelblich war, wurde zur
weiteren Reinigung so wie zur allfälligen Trennung in einen sauren

und indifferenten Theil eine Portion davon in heissem 40° Weingeist gelöst und mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt. Es erfolgt nur eine Spur Niederschlag, der durch ein Filter getrennt wurde. Die heiss filtrirte Lösung setzt beim Erkalten rein weisse Floeken ab. Diese wurden auf einem Filter gesammelt, im Alkohol vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei zum Sieden erhitzt und siedend filtrirt. Das Filtrat hinterlässt, am Wasserbade verdunstet, das Wachs vollkommen ungefärbt. Die Zusammensetzung war, wie die Analyse zeigte, dieselbe, wie vor dieser Behandlung, ein Beweis, dass keine Trennung in verschiedene Bestandtheile auf diese Art erfolgt war.

Diese Portion Wachs, welche sich beim Erkalten des Thuja-decoctes absetzt, ist selbstverständlich, der schwerlöslichere Theil des Wachses. Der leichter lösliche Theil ist in dem erkalteten Decoete gelöst geblieben. Wird von dem Decoete der Weingeist abdestillirt und gegen Ende der Destillation der Rückstand mit Wasser vermischt, so scheidet sich, wie schon Eingangs erwähnt wurde, eine klebrige, grüne Harzmasse aus, die zu Boden sinkt. Dieses Harz enthält auch einen Antheil Wachs beigemengt. Dieser leichter lösliche Theil kann auf folgende Weise rein erhalten werden. Man löst die harzige Masse in kochendem 40° Weingeist, versetzt die Lösung mit alkoholischer Bleizuckerlösung, wobei ein anfangs gelber, später grüner, klebriger Niederschlag entsteht. Man wäscht diesen Niederschlag mit Weingeist und zersetzt ihn unter Alkohol mit Schwefelwasserstoff, erhitzt die Flüssigkeit mit dem Schwefelblei, filtrirt auf einem mit heissem Wasser umgebenen Trichter und lässt das Filtrat erkalten. Es scheiden sich gelbe Floeken von Wachs aus, welches durch wiederholtes Lösen in heissem Weingeist unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wird. Da man bei dem Trocknen des Wachses bei 100° C. immer eine eintretende Veränderung durch Oxydation bemerkte, wurde das Wachs im Vacuo getrocknet.

0·1748 Wachs gaben 0·4799 Kohlensäure und 0·1982 Wasser oder in 100 Theilen:

		Berechnet.	Gefunden.
32 Äquiv. Kohlenstoff	= 192	— 75·00	— 74·87
32 „ Wasserstoff	= 32	— 12·50	— 12·59
4 „ Sauerstoff	= 32	— 12·50	— 12·54
		<hr/>	<hr/>
		256	100·00
		— 100·00	— 100·00

Der sich zuerst ausscheidende Antheil des Wachses hat also dieselbe Zusammensetzung, wie der noch gelöst bleibende Theil. Daraus geht ferner hervor, dass das Wachs der Thuja-Blätter dieselbe Zusammensetzung hat, wie das Wachs der Borke von *Pinus sylvestris*.

Da dieses Wachs zwar die Zusammensetzung, nicht aber die Eigenschaften der Palmitinsäure oder Äthalsäure besitzt und daher wahrscheinlich einer anderen Formel als der Formel $C_{32} H_{52} O_4$ entspricht, so war es nothwendig einige Versuche anzustellen, um über Constitution dieser Substanz etwas in Erfahrung zu bringen.

Die Resultate, die ich bei Behandlung dieses Wachses mit Natronkalk erhielt sind in den folgenden Zeilen beschrieben.

Das mit Natronkalk gemischte Wachs wurde in einer Retorte im Ölbade einer Temperatur von 240° — 250° (des Ölbad) ausgesetzt, wobei etwas Wasser und Spuren eines nach Seife riechenden, fetten Öles übergingen. Der bei Abschluss der Luft erkaltete Retorten-Inhalt wurde zerrieben und mit viel kaltem Wasser ausgezogen. Die wässerige Lösung, von dem unlöslichen Theile durch ein Filter getrennt, gab auf Zusatz von Salzsäure einen flockigen, weissen Niederschlag, der, mit Wasser gewaschen, geschmolzen und bei 100° C. getrocknet, folgende Zusammensetzung zeigte:

0·2188 Substanz gaben 0·5464 Kohlensäure und 0·2205 Wasser, oder auf 100 Theile berechnet:

	Berechnet.	Gefunden.
36 Äquiv. Kohlenstoff = 216 —	68·33 —	68·10
36 „ Wasserstoff = 36 —	11·39 —	11·19
8 „ Sauerstoff = 64 —	20·26 —	20·71
	316 —	100·00 —
	100·00 —	100·00

Der in Wasser unlösliche Theil des Retorten-Inhaltes wurde im Wasserbade getrocknet, fein zerrieben und mit Äther ausgezogen. Der mit Äther erschöpfte Rückstand wurde mit salzsäurehaltendem Wasser zersetzt. Die Säure des Kalksalzes scheidet sich bald aus und schwimmt auf der Chloreciumlösung. Sie wird in ammoniakhaltigem Wasser gelöst, mit Thierkohle in Berührung gebracht, und aus der Lösung durch Salzsäure gefällt.

0·2609 Substanz gaben bei 100° C. getrocknet 0·6928 Kohlensäure und 0·280 Wasser.

In 100 Theilen entspricht dieses folgender Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
36 Äquiv. Kohlenstoff	= 216	— 72·48	— 72·41
34 „ Wasserstoff	= 34	— 11·41	— 11·88
6 „ Sauerstoff	= 48	— 16·11	— 15·71
		<hr/>	<hr/>
		298	— 100·00 — 100·00

Dieses ist die Zusammensetzung der Ölsäure der nicht trocknenden Öle, von der dieser feste Körper in seinen Eigenschaften weit verschieden ist.

Das Wachs aus den Nadeln des *Pinus sylvestris*, welches ich mit dem Namen Ceropinsäure bezeichnet habe, entspricht in seiner Zusammensetzung der Formel $C_{36}H_{34}O_5$, unterscheidet sich nur durch einen geringeren Sauerstoffgehalt von der in Rede stehenden wachsartigen Säure. Die Säure, welche aus der wässerigen Lösung des Retorten-Inhaltes gewonnen wurde, enthält die Elemente von zwei Äquivalenten Wasser mehr als die Säure des Kalksalzes. $C_{36}H_{34}O_6 + 2H_2O = C_{36}H_{36}O_8$.

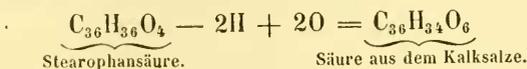
Es wurde erwähnt, dass das Kalksalz vor der Zersetzung durch Salzsäure mit Äther erschöpft wurde. Der ätherische Auszug hinterlässt nach Verflüchtigung des Äthers eine wachsartige, weisse, rissige, spröde Masse.

0·1698 dieser Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0·4972 Kohlensäure und 0·2143 Wasser.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden.
36 Äquiv. Kohlenstoff	= 216	— 80·00	— 79·85
38 „ Wasserstoff	= 38	— 14·07	— 14·01
2 „ Sauerstoff	= 16	— 5·93	— 6·14
		<hr/>	<hr/>
		270	— 100·00 — 100·00

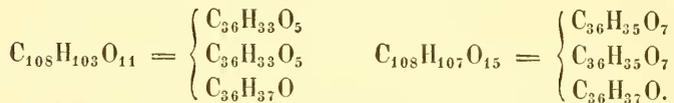
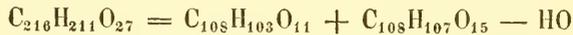
Die Formel $C_{36}H_{38}O_2$ drückt die Zusammensetzung des Alkohols der Stearophansäure aus, so wie die Säure des Kalksalzes $C_{36}H_{34}O_6$ als Stearophansäure betrachtet werden kann, in der zwei Äquivalente Wasserstoff durch Sauerstoff substituirt sind, denn:



Ob bei dieser Zersetzung des Wachses wirklich der Alkohol der Stearophansäure erhalten wurde, konnte aus Mangel an Material nicht durch Versuche entschieden werden.

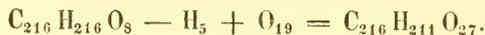
Die Zusammensetzung des Wachses müsste, dieser Zersetzungsweise nach, nicht durch die Formel $C_{32}H_{32}O_4$ ausgedrückt werden, sondern würde der Formel $C_{216}H_{211}O_{27}$ entsprechen. Diese fordert folgende procentische Zusammensetzung:

		Berechnet.	Gefunden im Mittel.
216 Äquiv. Kohlenstoff	= 1296	— 75·21	— 75·03
211 „ Wasserstoff	= 211	— 12·25	— 12·30
27 „ Sauerstoff	= 216	— 12·54	— 12·67
	1723	— 100·00	



Das Wachs wäre ein Gemenge zu gleichen Theilen aus zwei Wachs-Arten, wovon jede aus einem Äquivalent eines Äthers $C_{36}H_{37}O$ und einer Säure im wasserfreien Zustande bestünde, die in dem einen Wachs $C_{36}H_{35}O_7$ in dem andern $C_{36}H_{33}O_5$ wäre.

Ich lege auf diese Zahlen keinen besonderen Werth, da ich bei Wiederholung des Versuches mit Wachs, welches aus einer andern Menge Thuja dargestellt war, ganz andere Spaltungsproducte erhielt. Das chinesische Pflanzenwachs von *Rhus succedaneum* ist nach Brodie nach der Formel $C_{108}H_{107}O_4$ zusammengesetzt, es enthält also ebenso viel Kohlenstoff-Äquivalente aber weit weniger Sauerstoff. Aus zwei Äquivalenten des Wachses aus China müssten 5 Äquivalente Wasserstoff austreten und 19 Äquivalente Sauerstoff aufgenommen werden um das Thuja-Wachs zu geben:



Wachs aus Thuja wurde längere Zeit mit Kalilauge gekocht, die Masse liess sich nicht filtriren, sie wurde mit Kochsalz und Chlorcalciumlösung versetzt und auf einem Filter mit Wasser ausgewaschen. Die ablaufende Flüssigkeit liess auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure Flocken fallen, die durch Behandlung in Alkohol in mehrere Producte zerlegt werden konnten, für deren Reinheit keine Bürgschaft zu geben ist. Der in Wasser unlösliche Theil wurde getrocknet und mit Äther erschöpft. Der Äther lässt nach dem Verdunsten einen Rückstand, der durch Lösen in siedendem Alkohol in einen sehr schwerlöslichen und einen etwas leichter löslichen Theil getrennt wurde.

Die folgenden Analysen sind mit Substanz von zwei verschiedenen Bereitungen ausgeführt. Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanzen gab folgende Resultate:

I. 0·2422 Substanz gaben 0·704 Kohlensäure und 0·2882 Wasser;

II. 0·1705 Substanz gaben 0·4972 Kohlensäure und 0·2015 Wasser.

oder in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
58 Äquiv. Kohlenstoff = 348 —	79·45 —	79·27 —	79·53
58 „ Wasserstoff = 58 —	13·24 —	13·22 —	13·13
4 „ Sauerstoff = 32 —	7·21 —	7·51 —	7·34
	<hr/> 438 — 100·00 —	<hr/> 100·00 —	<hr/> 100·00

Diese Substanz hat demnach die Zusammensetzung des cerotinsauren Äthyloxydes, ohne mit diesem identisch zu sein.

Die mit Äther erschöpfte Kalkseife wurde durch salzsäurehaltiges Wasser zersetzt. Die ausgeschiedene, wachsartige Säure wurde in einem Gemenge von Alkohol und Äther gelöst und Thierkohle zugegeben, um die gelbliche Färbung zu entfernen. Wird aus der Lösung der Äther verjagt, so scheiden sich einige Flocken ab, die durch Filtriren entfernt wurden. Bei langsamem Verdunsten des Alkohols setzte sich die Säure in kleinen, blumenkohllartig gruppirten Krystallen ab.

I. 0·3252 der im Vacuo getrockneten Säure gaben 0·835 Kohlensäure und 0·3517 Wasser.

II. 0·1887 der im Vacuo getrockneten Säure gaben 0·4871 Kohlensäure und 0·205 Wasser.

Auf 100 Theile berechnet:

	Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.
58 Äquiv. Kohlenstoff = 348 —	70·44 —	70·01 —	70·37
58 „ Wasserstoff = 58 —	11·74 —	12·02 —	12·02
11 „ Sauerstoff = 88 —	17·82 —	17·97 —	17·61
	<hr/> 494 — 100·00 —	<hr/> 100·00 —	<hr/> 100·00

Das Material zu I. und II. war aus verschiedenen Portionen Thuja dargestellt worden.

Durch Fällen einer Portion dieser Säure aus ihrer Lösung im ammoniakhaltigen Wasser durch Chlorbaryum-Lösung wurde ein Barytsalz dieser Säure in Form weisser, etwas schleimiger Flocken dargestellt, die im Vacuo getrocknet zur Analyse verwendet wurden.

0·264 Substanz gaben 0·525 Kohlensäure und 0·2149 Wasser.

0·195 Substanz gaben 0·0725 schwefelsauren Baryt oder 24·41 % Baryt.

0·1703 Substanz gaben 0·0630 schwefelsauren Baryt oder 24·31 % Baryt.

Dies gibt auf 100 Theile berechnet:

	Berechnet.	Gefunden.
58 Äquiv. Kohlenstoff = 348	— 54·54 —	54·20
57 „ Wasserstoff = 57	— 8·93 —	9·04
10 „ Sauerstoff = 80	— 12·54 —	12·45
2 „ Baryumoxyd = 153·066	— 23·99 —	24·31
	<u>638·066 —</u>	<u>100·00 —</u>
		100·00

Eine andere Portion Wachs wurde mit Natronkalk behandelt, die Masse mit Wasser ausgezogen, der unlösliche Rückstand getrocknet, mit Äther erschöpft und das Kalksalz mit Salzsäure zersetzt.

Die Säure des Kalksalzes gab diesmal bei der Analyse folgende Zahlen:

0·3284 Substanz, bei 100° C. getrocknet, gaben 0·844 Kohlensäure und 0·3535 Wasser.

Dies entspricht folgender Formel:

	Berechnet.	Gefunden.
58 Äquiv. Kohlenstoff = 348	— 70·31 —	70·06
58 „ Wasserstoff = 58	— 11·91 —	11·95
11 „ Sauerstoff = 88	— 17·78 —	17·99
	<u>494 —</u>	<u>100·00 —</u>
		100·00

Die Lösung der Säure in heissem 40° Weingeist wurde mit Wasser vermischt bis eine starke Trübung entstand, dann Ammoniak tropfenweise zugesetzt bis die Trübung verschwand und die klare Flüssigkeit mit Chlorbaryum gefällt. Der gelatinöse Niederschlag wurde im Vacuo getrocknet.

0·365 Salz gaben 0·720 Kohlensäure und 0·2963 Wasser.

0·2195 gaben 0·0785 schwefelsauren Baryt = 0·0515 oder 23·49 % Ba.O.

Dies entspricht folgender Formel:

		Berechnet.	Gefunden.
58 Äquiv. Kohlenstoff	= 348	— 53·78	— 53·69
58 „ Wasserstoff	= 58	— 8·96	— 9·02
11 „ Sauerstoff	= 88	— 13·61	— 13·80
2 „ Baryumoxyd	= 153·066	— 23·65	— 23·49
		<u>647·066</u>	<u>100·00</u>
		— 100·00	— 100·00

Nach Abzug des Baryumoxydes berechnet sich die Säure zu 70·17 % C. — 11·79 % H und 18·04 % O.

Der aus dem Kalksalze dieser Säure durch Äther ausgezogene, wachsartige Körper, durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, gab bei der Analyse:

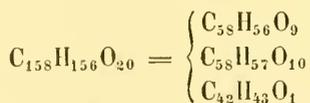
0·2574 im Vacuo getrocknet 0·7622 Kohlensäure und 0·3247 Wasser;

oder auf 100 Theile berechnet:

		Berechnet.	Gefunden.
42 Äquiv. Kohlenstoff	= 252	— 80·77	— 80·75
44 „ Wasserstoff	= 44	— 14·10	— 14·01
2 „ Sauerstoff	= 16	— 5·13	— 5·24
		<u>312</u>	<u>100·00</u>
		— 100·00	— 100·00

Das Thuja-Wachs würde dieser Spaltung zu Folge aus einer Verbindung von $C_{42}H_{44}O$ und $C_{58}H_{57}O_{11}$ bestehen müssen.

	Berechnet.	Gefunden im Mittel.
$C_{158} =$	948 — 75·00	— 75·03
$H_{156} =$	156 — 12·34	— 12·30
$O_{20} =$	160 — 12·66	— 12·67
	<u>1264</u>	<u>100·00</u>
	— 100·00	— 100·00.



Die grossen Schwierigkeiten, welche bei einer Untersuchung eines Waxes zu überwinden sind, konnten wegen der geringen Menge Material nicht vollkommen bewältigt werden. Selbst wenn man einen Viertelcentner Thuja auf einmal in die Arbeit nimmt, erhält man immer nur geringe Quantitäten von reinem Wachs zur weiteren Bearbeitung.

Harze.

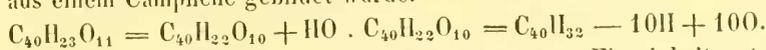
Es wurde weiter oben erwähnt, dass das alkoholische Decoet der Thuja nach dem Abdestilliren des Weingeistes und Zusatz von Wasser ein grünes, klebendes Gemenge von Harz und etwas Wachs ausscheidet, welches in 40° Weingeist gelöst und mit alkoholischer Bleizuckerlösung versetzt, einen Niederschlag liefert, in dem der Antheil an Wachs enthalten ist. Die vom Bleiniederschlage abfiltrirte grüne Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoff behandelt um das Blei zu entfernen. Das ausgeschiedene Schwefelblei nimmt alles Chlorophyl auf, so dass das Filtrat gelb erscheint.

Wird der Alkohol von dieser Flüssigkeit abdestillirt, so scheidet sich ein halbflüssiges Harz aus, welches in sehr verdünnter Kalilauge gelöst wird. Die klare, braune Lösung wird mit Chlorecaliumlösung vollständig ausgefällt, der gelbe Niederschlag, nachdem er sich abgesetzt hat von der Mutterlauge durch Decantiren getrennt und mit einer grossen Menge Wasser angerührt. Man sammelt ihn auf einem Filter. Die Mutterlauge und sämmtliche Waschwasser werden vereinigt und mit Salzsäure versetzt, worauf ein Niederschlag in Form von voluminösen, gelblichweissen Flocken entsteht. Diese werden auf ein Filter gebracht, mit Wasser gewaschen und wieder in Kalkwasser gelöst. Es gelingt nicht die braungelbe Farbe durch Thierkohle wegzunehmen. Die Reinigung wird aber auf folgende Art erzielt. Man leitet einen Strom Kohlensäuregas in die Lösung, so lange dadurch ein Niederschlag entsteht, filtrirt von dem entstandenen Niederschlage ab und fällt aus dem Filtrate durch Salzsäure. Der Niederschlag ist jetzt, so lange er grossflockig ist, weiss, wenn er aber zusammenbackt, ist er gelb. Diese Masse löst sich vollkommen in Äther und bleibt nach dem Verdunsten desselben, als eine durchsichtige Harzmasse zurück die sich zu einem citrongelben Pulver zerreiben lässt.

0·2727 Substanz, im Vacuo getrocknet, gaben 0·684 Kohlensäure und 0·1665 Wasser, oder in 100 Theilen:

	Berechnet.	Gefunden.
40 Äquiv. Kohlenstoff = 240	— 68·37	— 68·39
23 „ Wasserstoff = 23	— 6·55	— 6·78
11 „ Sauerstoff = 88	— 25·08	— 24·83
	<hr/> 351	<hr/> 100·00
	— 100·00	— 100·00

Dieser Körper kann als das Hydrat einer Verbindung betrachtet werden, die durch Substitution des Wasserstoffes durch Sauerstoff aus einem Camphene gebildet wurde.



Der durch Kohlensäure in der eben erwähnten Flüssigkeit entstandene Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, im Wasserbade getrocknet und mit Äther ausgezogen, wobei kohlenaurer Kalk zurückbleibt. Die ätherische Lösung lässt nach Vertreiben des Äthers im Wasserbade, eine schwach gelbliche, spröde Masse, die zerrieben ein weisses, stark elektrisches Pulver darstellt.

0·2187 Substanz, im Vacuo getrocknet, gaben 0·565 Kohlensäure und 0·1828 Wasser.

0·1615 liessen 0·001 feuerbeständigen Rückstand oder 0,6 % Asche.

0·2047 Substanz gaben 0·1735 Wasser.

Dies entspricht in 100 Theilen folgender Zusammensetzung:

	Berechnet.	Gefunden.
24 Äquiv. Kohlenstoff = 144 —	70·93 —	70·82 —
19 „ Wasserstoff = 19 —	9·36 —	9·33 — 9·46
5 „ Sauerstoff = 40 —	19·71 —	19·85 — —
	<hr/> 203 — 100·00 —	<hr/> 100·00

Eigenschaften und Zusammensetzung dieses Körpers zeigen, dass er identisch ist mit jener Substanz in den Nadeln von *Pinus sylvestris*, die ich 'chinovige Säure' genannt habe.

Der Niederschlag, welcher durch Chlorecalcium in der alkalischen Harzlösung entsteht, löst sich getrocknet, grösstentheils in Äther auf. Der, nach Verjagen des Äthers bleibende Rückstand löst sich theilweise in Alkohol von 40°. Der ungelöste Theil enthält wenig eines schwarzbraunen Harzes und viel Kalk. Der gelöste Theil wurde durch Abdestilliren des Weingeistes und Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure haltendem Wasser gereinigt. Es bleibt ein halbflüssiges, klebendes Harz von braungelber Farbe, mit einem sehr kleinen Sauerstoffgehalte zurück, was aber noch ein Gemenge zu sein schien von mehreren Körpern, wesshalb ich die Analysen desselben hier nicht anführe.

Gerbsäuren.

Die Gerbsäuren von *Thuja occidentalis* sind in der wässrigen Flüssigkeit enthalten, aus welcher sich die Harze und das Wachs

ausgeschieden haben. Diese Flüssigkeit gibt mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag, worin die Hauptmenge der krystallisirten Gerbsäure enthalten ist, während aus der erhitzten Mutterlauge durch Bleiessig ein Niederschlag gefällt wird, welcher den grössten Theil der amorphen Gerbsäure enthält nebst einer kleinen Menge einer Säure, die Citronsäure zu sein scheint. Diese Säuren werden die zweite Abtheilung dieser Abhandlung ausmachen.

Über die Robinia-Säure.

Von Dr. H. Hlasiwetz.

Unter diesem Namen beschrieb vor einigen Jahren Reinsch (Jahrbuch für prakt. Pharm. XI, S. 423) eine eigenthümliche Säure, die sich an Ammonium-Oxyd gebunden in der Wurzel der gemeinen Akazie (*Robinia pseudacacia*) finden sollte.

Da ich gerade eine Quantität dieses Materials zur Verfügung hatte, suchte ich dieselbe näher kennen zu lernen.

Die Wurzel wurde mit Wasser etwa eine Stunde lang gekocht, das trübe Decoct durch Absitzenlassen oder Filtriren geklärt, und bis zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft.

Nach einigen Tagen findet man eine ansehnliche Menge harter, ziemlich grosser Krystalle gebildet, die, von der Flüssigkeit durch Leinwand getrennt, mit kaltem Wasser abgewaschen, in heissem gelöst, und wiederholt umkrystallisirt werden. Nach zweimaligem Umkrystallisiren sind sie vollkommen farblos, stark lichtbrechend, oktaedrisch, nicht verwitternd, zwischen den Zähnen knirschend, von einem schwach süsslichen, faden Geschmack. Ihre Lösung reagirt neutral, entwickelt beim Erhitzen mit Kalilauge Ammoniak, wird von essigsäurem Silberoxyd und Bleizucker nicht gefällt, Bleiessig aber und salpetersaures Quecksilberoxydul gaben weisse Niederschläge. Erhitzt schmelzen die Krystalle, die Masse bräunt sich dann, bläht sich auf, und stösst einen unangenehmen ammoniakalischen Geruch aus. Schliesslich verbrennen sie ohne Rückstand. Schwefelsäure und Salpetersäure lösen sie ohne äussere Veränderung.

Schon das Äussere dieses Körpers, sein Geschmack, seine Zersetzung mit Kali, und die angeführte Reaction liessen vermuthen,